

No acti

**DELPHION****RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION**

SEARCH

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced

REFRESH

**The Delphion Integrated View**Get Now:  PDF | File History | Other choicesTools: Add to Work File:  Create new V

View: INPADOC | Jump to: Top

Go to: Derwent



>Title: **JP02053803A2: PRODUCTION OF STYRENE-BASED MICROGEL, FILM PERFORMANCE IMPROVER, RHEOLOGY CONTROL AGENT MODIFIER FOR THERMOPLASTIC RESIN**

Derwent Title: Styrene! microgels prodn. - by non-aq. dispersion polymerising styrene (derivs) and crosslinking agents in presence of comb-like graft copolymers and polar solvents [\[Derwent Record\]](#)

Country: JP Japan

Kind: A

Inventor: HASEBE MARIKO;  
MORIBE ISAMU;Assignee: HITACHI CHEM CO LTD  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: 1990-02-22 / 1988-08-19

Application Number: JP1988000205737

IPC Code: Advanced: [C08F 2/14](#); [C08F 12/08](#); [C08L 25/04](#); [C09D 7/00](#);  
Core: [C08F 2/12](#); [C08F 12/00](#); [C08L 25/00](#); more...  
IPC-7: [C08F 2/14](#); [C08F 12/08](#); [C08L 25/04](#); [C09D 7/00](#);

Priority Number: 1988-08-19 JP1988000205737

Abstract: PURPOSE: To obtain the title gel free from ionic impurities, suitable as a component for e.g., coating film performance improvers by non-aqueous dispersion polymerization of a monomer mixture comprising styrene and crosslinking agent using a specific comb-shaped graft copolymer as an initiator.

CONSTITUTION: The objective gel can be obtained by non-aqueous dispersion polymerization, in a polar solvent of a monomer mixture comprising styrene and/or its substituted derivative (pref. styrene) and crosslinking agent (pref. divinylbenzene), using, as a dispersant, a comb-shaped graft copolymer made up of, as constituents, the backbone component consisting of polystyrene and the branch component consisting of polyethylene glycol. It is suggested that said comb-shaped graft copolymer be prepared by radical polymerization in a solvent, of a blend of a macromonomer such as methoxypolyethylene glycol methacrylate and styrene with the styrene content of 70-90mol%.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&amp;Japio

Family: None

Forward References:

Go to Result Set: Forward references (1)

PDF	Patent	Pub.Date	Inventor	Assignee	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	DE10345043A1	2005-04-21	Heiliger, Ludger, Dr.	Rhein-Chemie Rheinau GmbH	Mikrogel-enth. Zusammense

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-53803

⑬ Int. Cl. 5	識別記号	序内整理番号	⑭ 公開 平成2年(1990)2月22日
C 08 F 2/14	MBK A	7107-4 J	
12/08	MBE B	7107-4 J	
C 08 L 25/04	MJT	7445-4 J	
// C 09 D 7/00	LDW	7445-4 J	
	PSM	6944-4 J	

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全5頁)

⑮ 発明の名称 スチレン系ミクロゲルの製造方法、塗膜性能向上剤、レオロジーコントロール剤及び熱可塑性樹脂の改質剤

⑯ 特願 昭63-205737

⑰ 出願 昭63(1988)8月19日

⑮ 発明者 長谷部 真理子 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
茨城研究所内

⑮ 発明者 森 部 勇 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
茨城研究所内

⑰ 出願人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑰ 代理人 弁理士 若林 邦彦

## 明細書

## 方法。

## 1. 発明の名称

スチレン系ミクロゲルの製造方法、塗膜性能向上剤、レオロジーコントロール剤及び熱可塑性樹脂の改質剤

## 2. 特許請求の範囲

1. スチレン及び/又はその置換誘導体の橋かけ剤とを主成分として含むモノマ混合物を、主としてポリスチレンからなる幹成分と主としてポリエチレングリコールからなる枝成分とを構成成分とするくし形状グラフト共重合体を分散剤用いて、極性溶媒中で非分散兼合することを特徴とするスチレン系ミクロゲルの製造方法。

2. くし形状グラフト共重合体の幹成分のポリスチレンの繰り返し単位の含有率が70~90モル%である請求項1記載のスチレン系ミクロゲルの製造方法。

3. くし形状グラフト共重合体の枝成分のポリエチレングリコールの重合度が10以上である請求項1又は2記載のスチレン系ミクロゲルの製造

4. くし形状グラフト共重合体の数平均分子量が15,000以上である請求項1、2又は3記載のスチレン系ミクロゲルの製造方法。

5. モノマ混合物がスチレン及びジビニルベンゼンからなる請求項1、2、3又は4記載のスチレン系ミクロゲルの製造方法。

6. 極性溶媒として、メタノールを用いる請求項1、2、3、4又は5記載のスチレン系ミクロゲルの製造方法。

7. 請求項1~6のいずれかにより得られるスチレン系ミクロゲルを主成分とする塗膜性能向上剤。

8. 請求項1~6のいずれかにより得られるスチレン系ミクロゲルを主成分とするレオロジーコントロール剤。

9. 請求項1~6のいずれかにより得られるスチレン系ミクロゲルを主成分とする熱可塑性樹脂の改質剤。

## 3. 発明の詳細を説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、ステレン系ミクロゲルの製造方法に関する、さらに詳しくは、アルキド塗料、ポリエスチル塗料、アクリル塗料、アクリルウレタン塗料、ポリウレタン塗料等の塗膜性能向上剤及びレオロジーコントロール剤、不飽和ポリエスチル樹脂等の多官能性樹脂を主成分とする塗膜性能向上剤、レオロジーコントロール剤及び熱可塑性樹脂の改質剤に関する。

## (従来の技術)

例えば、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス 第33巻、第101~117頁(1958年) (Journal of Polymer Science, <sup>vol.</sup> 33, pp 101~117 (1958))には、ステレン系ミクロゲルを過硫酸カリウム等の重合開始剤を亜硫酸ナトリウム等の還元剤とともに用いて、ラクリル、硫酸ナトリウム等の陰イオン系界面活性剤の存在下に、乳化重合法により製造する方法が記載

-3-

ミクロゲルを製造しようとすると、重合途中で生成粒子が粗大化、モチ状化してうまく製造することができなかつた。

本発明は、非分散重合法によつて、イオン性の不純物の混入が全くないステレン系ミクロゲルを製造する方法並びに得られるミクロゲルを主成分とする塗膜性能向上剤、レオロジーコントロール剤及び熱可塑性樹脂の改質剤を提供するものである。

## (課題を解決するための手段)

すなわち、本発明はステレン及び/又はその置換誘導体と橋かけ剤とを主成分として含むモノマ混合物を、主としてポリステレンからなる幹成分と主としてポリエチレンゴムからなる枝成分とを構成成分とするくし形状グラフト共重合体を分散剤に用いて、極性溶媒中で分散重合することを特徴とするステレン系ミクロゲルの製造方法に関する。

本発明において、モノマ混合物は、ステレン及び/又はその置換誘導体と橋かけ剤とを主成分と

されている。また、ジャーナル・オブ・コーティングス・テクノロジー、第54巻、No 693, 83~90頁 (Journal of Coatings Technology, vol. 54, No 693, pp 83~90 (1982)) には、メタクリル酸メチル系のミクロゲルを生成するミクロゲルと、親和性の主としてポリ(メタクリル酸メチル)からなるセグメントと、ハイドロカーボンと親和性のポリ(1,2-ヒドロキシステアリン酸)からなるセグメントを構成成分とするくし形状のグラフト共重合体を用いてハイドロカーボン中で分散重合法により製造する方法が記載されている。

## (発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前者の乳化重合による方法は、乳化重合時に先に例示したよう重合開始剤、還元剤、乳化剤などを、さらには場合によつてはラテックスを破壊・凝集させるために  $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgSO}_4$ などの塩析剤を使用するので、ミクロゲル中にイオン性の不純物が混入するのを避けられない。一方、後者の非分散重合法によつて、ステレン系の

-4-

して含むものである。ステレン及びその置換誘導体としては、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、 $p$ -メチルステレン、 $p$ -メトキシステレン、 $p$ -クロロステレン、 $p$ - $t$ -ブチルステレンなどの付加重合性の二重結合を1つ有するモノマの1種又は2種以上を使用することができるが、特に良好なミクロゲルが得られるのでステレンが好ましい。

橋かけ剤としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、アジビン酸ジビニル、トリメチロールプロパントリメタクリレートのよう付加重合性の二重結合を2個以上有する化合物を1種又は2種以上使用することができるが、特に良好なミクロゲルが得られるので、ジビニル

-5-

-6-

ベンゼンが好ましい。橋かけ剤はモノマ混合物全体に対して1~70重量%の範囲内で配合することが好ましく、2~50重量%の範囲内で配合されるのが特に好ましい。なお、通常入手できるジビニルベンゼンは工業用の純度が約55%のものである。従つて、橋かけ剤としてジビニルベンゼンを使用する際は、工業用のものが上記範囲で使用されるのが好ましいこととなる。

橋かけ剤の量が、この範囲以外であるとミクロゲルの粒子は粗大化する傾向にある。この範囲内で橋かけ剤の配合量を増減させることによりミクロゲルの粒子径を調節することができ、橋かけ剤の配合量が高い方がミクロゲルの粒子径は小さくなる。なお、本発明に用いるモノマ混合物には、さらにも、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸オクタデシルなどの比較的疎水性のアクリル系モノマを全体の40重量%未満の範囲内で配合することができる。また、本発明に用いるモノマ混合物にはアクリル酸、メタ

-7-

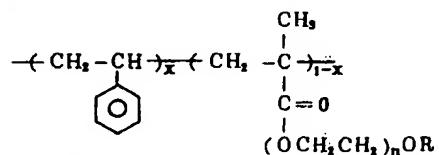
はHでもよいし、メチル、エチルなどのアルキル基でもよい。さらに、枝成分の主成分であるポリエチレングリコールの重合度（上記構造式のn）は好ましくは10以上、さらに好ましくは15以上、特に好ましくは20以上のものである。この重合度が10より小さいと分散剤の分散媒への溶解力が低下する傾向にある。一方、幹成分のステレンの繰り返し単位の含有率は、70~90モル%（上記式のxは0.7~0.9）の範囲内にあるのが好ましい。ステレンの繰り返し単位の含有率が70モル%未満では分散剤のミクロゲルへの吸着力が低く、90モル%を超えると分散剤の分散媒への溶解力が低下する傾向にある。

本発明において、上記くし形状のグラフト共重合体は数平均分子量が好ましくは15,000以上さらに好ましくは20,000以上のものである。この分子量が15,000より小さいと分散剤のミクロゲルへの吸着力が低下する傾向にある。なお、本発明における数平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーにより測定し、標準ポ

-9-

クリル酸、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシプロピルなどの親水性の官能基を含有するアクリルモノマを全体の10重量%未満の範囲内で配合することもできる。

本発明において、分散剤に用いられるくし形状のグラフト共重合体は、生成するミクロゲルと親和性の主としてポリスチレンからなる幹成分と、極性溶媒と親和性の主としてポリエチレングリコールからなる枝成分とからなり、例えば、下記構造式で表わすものがあげられる。



（ここにnはポリエチレングリコールの重合度を示し、xはステレンのモル分率を示し、RはH又はアルキル基を示す。）この構造式で枝成分であるポリエチレングリコールの末端（構造式のR）

-8-

リスチレン換算した値である。

本発明に保るくし形状のグラフト共重合体は、例えば次のようにして合成できる。メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ヒドロキシポリエチレングリコールメタクリレートなどのマクロモノマとステレンを、好ましくはステレンが70~90モル%になるように配合し、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶媒中でラジカル重合開始剤の存在下に重合させる。重合終了後、溶媒及び未反応のステレン等のモノマを除去してくし形状グラフト共重合体を得ることができる。非水分散重合においてくし形状グラフト共重合体は、モノマ混合物に対して3~10重量%配合されるのが好ましい。

本発明において、非水分散重合に使用される分散剤である極性溶媒としては、メタノール、エタノール、水/エタノール混合溶媒、水/メタノール混合溶媒などが用いられる。モノマ混合物がステレンとジビニルベンゼンの混合物である場合には、生成ポリマの溶解性と分散剤の溶解性のバラ

-10-

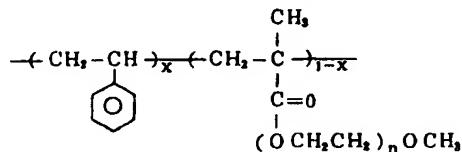
ンスが良好な点からメタノールが最も好適である。

非分散重合においては、良好なミクロゲルを得やすいため及び重合発熱を制御しやすいことからモノマ混合物と分散媒の比は、1/5(重量比)以下にして行うのが好ましい。

重合開始剤としては、重合温度に応じて重合開始能力のあるものを従来公知のものから選択すればよい。好適な重合開始剤の例としては、2,2'-アゾビスイソブチルニトリル、2,2'-アゾビスバレニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレニトリル)、t-ブチルバーオキシビバレート、t-ブチルバーオキシデカノート、ラウロイルバーオキサイド、ベンジルバーオキサイドなどを挙げることができる。重合開始剤の量は重合開始能力、重合発熱の制御及び材料原価の点から決められるが、モノマ混合物100重量部に対して重合開始剤を0.3~3重量部程度用いるのが望ましい。重合温度は使用する重合開始剤及び分散媒の種類によって決まるがおむね40~110℃の範囲内である。

-11-

レン検量線を用いて、このくし形状グラフト重合体[A]の数平均分子量を算出したところ、39,000であつた。また、上記GPCのチャートより、共重合体と残存モノマに対応するチャートピークの面積比より残存モノマの含有率をそれぞれ求めたところメトキシポリエチレングリコールメタクリレート1.9重量%，ステレン1.1重量%であつた。さらに、<sup>1</sup>H-NMR分析により共重合体の組成を求めた。<sup>1</sup>H-NMR測定から求められるステレンのフェニルプロトンピークの積分値と、その他のプロトンピーク積分値の比は得られたグラフト共重合体の組成と次の関係にあり、これより共重合体の組成を求めた。



$$\frac{\text{フェニルプロトンピーク積分値}}{\text{フェニルプロトンピーク以外の}} = \frac{5x}{3x + (4n+8)(1-x)}$$

-13-

以上のようにして得られるステレン系のミクロゲルは、各種塗料の塗膜性能向上剤、レオロジーコントロール剤、各種熱可塑性樹脂の改質剤、ポリエスチル樹脂等の多官能性橋かけ剤などとして使用される。

(実施例)

次に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

合成例1(くし形状グラフト共重合体の製造)

数平均重合度が22であるメトキシポリエチレングリコールメタクリレート1.7モル%とステレン8.3モル%とを、溶媒としてトルエンをモノマ混合物1部に対して0.5部(重量比)配合し、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチルニトリロ(AIBN)をモノマ混合物に対して0.6重量%添加し、N<sub>2</sub>雰囲気下で80℃で5時間反応させた。反応液からトルエン及び未反応ステレンモノマを減圧蒸留により留去し、淡黄色のくし形状グラフト共重合体[A]を得た。ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により標準ポリスチ

-12-

(ここにx:共重合体のステレンのモル分率  
 n:マクロモノマ中のポリエチレングリコールの数平均重合度)

その結果、ステレン単位7.9モル%，メトキシポリエチレングリコールメタクリレート単位2.1モル%であつた。

実施例1

500mℓセバラブルフラスコに第1表に示すように、ステレン24g、ジビニルベンゼン6g、メタノール300g、重合開始剤として2,2'-アゾビス2,4-ジメチルバレニトリル0.6g及び合成例1で得られたくし形状グラフト共重合体[A]を3g加え攪拌しながら60℃で5時間反応させた。反応液は反応開始数分で白い牛乳状となり、その状態が反応終了時まで保持された。反応終了後のメタノール分散液中のミクロゲルの重量平均粒子径(光散乱法から求めた値)は300nmであつた。また、反応終了液約100gにトルエン約300gを加えよく攪拌した液、これをエバボレーション、メタノールをトルエンと共沸させ

て留去し、ミクロゲルのトルエン分散液を調製したところ、薄い青色を呈する良好なミクロゲルの分散液が得られ、その重量平均粒子径は370 nmであつた。

## 実施例 3

ステレンとジビニルベンゼンの配合比を変えて、実施例と同様に実験を行つた結果を第1表に示す。

## 比較例 1

分散媒を水300 gに変えて、実施例1と同様に実験を行つた結果を第1表に示す。

## 比較例 2

分散剤を、ポリメタクリル酸メチルを幹成分としポリ(1,2-ヒドロキシステアリン酸)を枝成分とするくし形グラフト共重合体[B]に変えて、実施例1と同様に実験を行つた結果を第1表に示す。

- 15 -

## 応用例

実施例1により得られたミクロゲルを、メラミン硬化型アクリル塗料(希釈剤キシレン)に、塗料固型分2.5重量%を添加したものを135°C., 120分の焼付条件で焼付塗装を行つた。塗膜厚とたれ性の関係を、ミクロゲルを添加しないものと比較し、表2に示した。

表2 たれ性試験結果

項目	塗膜厚 (μm) ミクロゲル 添加量 (重量%)	30	40	60
た れ 性	0	○	○	×
	2.5	○	○	○

## (発明の効果)

本発明によれば、イオン性の不純物を全く含まない良好なステレン系のミクロゲルを容易に製造することができる。さらに、本発明の製造方法に

第1表 実施例及び比較例

	モノマー混合物	分散媒	分散剤	重量 平均粒 子径又は重合液の様子
実施例1	ステレン24.0*, ジビニルベンゼン*6.0	メタノール 300 g	くし形グラフト 共重合体[A] 3 g	300 nm(メタノール中) 370 nm(トルエン中)
実施例2	ステレン29.7*, ジビニルベンゼン*0.3 g	同上	同上	840 nm(メタノール中) 1380 nm(トルエン中)
実施例3	ステレン28.5*, ジビニルベンゼン*1.5 g	同上	同上	510 nm(メタノール中) 670 nm(トルエン中)
比較例1	ステレン24.0*, ジビニルベンゼン*6.0	水300 g	くし形グラフト 共重合体[A] 3 g	重合途中で沈殿ができる
比較例2	同上	同上	くし形グラフト 共重合体[B] 3 g	同上

- 16 -

よつて製造されたステレン系のミクロゲルは、メタノール等の極性溶媒、さらにはトルエン等の芳香族系溶媒にも安定に分散し、300~700 nmの重量平均粒子径を持つので、塗料用の塗膜性能向上剤、レオロジーコントロール剤、熱可塑性樹脂の改質剤などとして有用である。

代理人 井理士 若林邦彦

\*工業用ジビニルベンゼン: ガスクロマトグラフ法による分析結果(カラム: ガスクロ工業機器キャリーラムFP-241-25-0.25使用、面積比より重合割合を算出)由  
ジビニルベンゼン3.93%、p-ジビニルベンゼン16.9%重合、p-エチルベンゼン9.25%、エチルベンゼン9.25%、ナフタレン1.01%重合

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**